



República Federativa do Brasil  
Ministério da Indústria, Comércio Exterior  
e Serviços  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102015006670-8 A2

(22) Data do Depósito: 25/03/2015

(43) Data da Publicação: 27/12/2016



(54) **Título:** USO DO COMPÓSITO MAGNÉTICO HÍBRIDO DE POLIANILINA / ALGINATO / ÓXIDO METÁLICO PARA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DE MEIOS AQUOSOS

(51) **Int. Cl.:** C08F 2/00; C08F 251/02; C08G 73/02; C08B 37/00; B01J 20/26; (...)

(52) **CPC:** C08F 2/00, C08F 251/02, C08G 73/0266, C08B 37/0084, B01J 20/26, C08J 3/075, C08L 2205/02

(73) **Titular(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO - UFPE

(72) **Inventor(es):** CELSO PINTO DE MELO; ALICIA ELIZABETH CHÁVEZ GUAJARDO; JUAN CARLOS MEDINA LLAMAS; JOSÉ JARIB ALCARAZ ESPINOZA; RAFAEL RAMOS DA SILVA; MARIA DANIELLY LIMA DE OLIVEIRA; CÉSAR AUGUSTO SOUZA DE ANDRADE

(57) **Resumo:** USO DO COMPÓSITO MAGNÉTICO HÍBRIDO DE POLIANILINA/ALGINATO/ÓXIDO METÁLICO PARA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DE MEIOS AQUOSOS Atualmente, existem muitas metodologias para a remoção de metais pesados presentes em solução, tais como precipitação química, filtração por membrana ou coagulação-floculação, entre outros. No entanto, a maioria desses métodos são ineficazes para lidar com baixas concentrações de metal pesado e, além disso, usualmente têm implementação complexa e de custo elevado. Por essas razões, são necessárias novas alternativas que possam ajudar a superar essas limitações. Uma possibilidade atraente é a do uso de tecnologias baseadas em adsorção, que costumam ser mais econômicas, eficazes e de mais fácil implementação. Apresentamos nesta patente a proposta de síntese e uso de um novo adsorvente para a remoção de metais pesados a partir de soluções aquosas, com base em um material constituído por uma matriz de alginato envolvido por uma camada de polianilina, com partículas magnéticas de magnetita no seu interior. Uma vez adsorvidos os íons de interesse do meio aquoso, o complexo compósito/metal pesado recém-formado pode ser f(...)



**USO DO COMPÓSITO MAGNÉTICO HÍBRIDO DE  
POLIANILINA/ALGINATO/ÓXIDO METÁLICO PARA REMOÇÃO DE  
METAIS PESADOS DE MEIOS AQUOSOS**

**RELATÓRIO DESCRITIVO**

**Campo da Invenção**

[001] A presente invenção se relaciona a um compósito híbrido aplicável principalmente para a purificação (em particular, pela remoção íons de metais pesados) de soluções. Este procedimento pode ser utilizado em processos de precipitação química, extração líquido-líquido, troca iônica, adsorção, filtração, tratamento eletroquímico, osmose reversa, tecnologias de membrana e recuperação por evaporação.

**Sumário**

[002] A presente invenção trata da preparação e uso de um compósito de um polímero condutor (polianilina), um polissacarídeo (alginato) e partículas de óxido metálico (magnetita –  $Fe_3O_4$ ) capaz de se associar com metais pesados formando complexos solúveis em ambientes aquosos que podem ser depois facilmente removidos pela aplicação de um campo magnético. Os compósitos híbridos capturam metais pesados por oclusão, intercâmbio iônico e quelação.

**Anterioridades: Estado da Técnica**

[003] Os géis são produtos semissólidos que se formam a partir da interação com solventes hidrofílicos e/ou hidrofóbicos. A formação da estrutura do gel ocorre a partir de ligações iônicas em certos sítios específicos da cadeia da macromolécula, também chamados de sítios de ligação cruzada, onde se formam pontes entre estas cadeias.

[004] Essas ligações são induzidas por cátions geralmente divalentes ou trivalentes, como os íons de cálcio ou alumínio. Os géis formados desta maneira são chamados de ionotrópicos, dentre os quais merecem destaque os alginatos, os pectatos, as carrageninas, a carboximetilcelulose e a quitonasa.

[005] O alginato, ou ácido alginico, consiste de cadeias de polissacarídeos que podem ser obtidas a partir de algas marinhas e possuem um amplo uso industrial na área alimentícia e gastronômica devido aos seus efeitos de biotransformação, além de que, devido a sua biocompatibilidade, biodegradabilidade e atoxicidade encontram grande uso na medicina na formulação de hidrogéis para tratamento de infecções de pele e feridas.

[006] No caso do alginato, por exemplo, cátions polivalentes como íons de cálcio, formam pontes em determinados sítios específicos na cadeia de polissacarídeos, correspondendo às sequências de manuronato e/ou guluronato. Este tipo de ligação cruzada é utilizado como uma estrutura semelhante a uma malha e, dependendo da metodologia utilizada, pode-se moldar a formação de determinadas estruturas, como por exemplo, pérolas, fibras, tabletes e filmes.

[007] Além dessas aplicações, segundo a patente U.S Patent 6,989,102 B1 o alginato também foi utilizado como veículo para remoção de metais pesados. O polissacarídeo foi misturado ao pó de carbono ativado e gotejado em uma solução catiônica de cloreto de cálcio. Esta invenção apresentou vantagens no fenômeno de ligação-cruzada ao permitir a modelação da estrutura híbrida (alginato/carbono ativado) para desenvolvimento de estruturas filtrantes.

[008] A utilização dessa estrutura obtida a partir da ligação cruzada também apresenta outras utilidades, como por exemplo, na imobilização de microrganismos para processos de fermentação (US Patent 5,385,741), a utilização de microrganismos com um derivado do alginato (polipropileno glicol alginato) para remoção de metais perigosos e radioativos, como estrôncio e cério, de despejos de instalações nucleares (U.S Patent 4,995,985). Além disso, a temática sobre biorremediação também se expande na remoção de altas concentrações de fósforo que ameaçam o ecossistema aquático através da funcionalização do ferro associado a pérolas de alginato de cálcio (U.S Patent 20140260468).

[009] Nos últimos anos, a utilização de nanopartículas magnéticas se tornou importante, tanto em processos industriais quanto na obtenção de produtos. Essas partículas servem também como elementos ativos para a remoção de poluentes e purificação de água contaminada, mediante modificações químicas em sua superfície, com a fixação de grupos ligantes ou polímeros, que promovem o aumento da remoção através de interações eletrostáticas. Além disso, o principal papel da propriedade magnética está na possibilidade de mediante o uso de um campo magnético permitir a remoção da partícula complexa formada, possibilitando, ainda, que caso necessário a partícula magnética volte a ser reutilizada, mediante reciclagem. Segundo a patente U.S Patent 7,622,423, tanto a maghemita dopada com alumínio quanto nanopartículas de maghemita modificadas apresentaram boa capacidade de absorção de íons Cr (VI) encontrados em águas poluídas. Percebe-se que a captação pode ser resolvida através de diversos tipos de nanopartículas modificadas que diferem quanto ao elemento base e à metodologia aplicada (WO2012028964, US20110220577, WO2007083304). Entretanto, o uso de pérolas magnéticas contendo alginato não é comum para remediação ambiental.

[010] Outro polímero promissor é a polianilina (Pani), que tem sido amplamente empregada na remoção de metais pesados. Uma característica significativa do Pani é a possibilidade de remoção tanto de ânions quanto de cátions, através do ajuste de seu estado de oxidação. Os princípios físicos que envolvem estes fenômenos podem ser por meio de quelação e troca iônica.

[011] Kong et al. (2011) demonstraram a eficácia da Pani de remover ânions e cátions através da utilização de compósitos híbridos (Pani e paligossquita) para a remoção eficaz de Cu (II), Ni (II), Cd (II), e Cr (VI). Além dos íons citados, Rajakumar et al. também demonstraram a eficácia do efeito absorvente, porém utilizando nanocompósitos de Pani dopado em  $Mn_2O_3$  (2014) em Pb (II).

[012] Diferentemente dos sistemas e patentes apresentados anteriormente, estamos propondo o desenvolvimento de um sistema que inclua a eficácia filtrante do alginato, juntamente com a inclusão de partículas de óxido metálico ( $Fe_3O_4$ ) para facilitar sua remoção de soluções aquosas por campo magnético. Além do mais, para aumentar a eficiência de captação de íons metálicos, a inclusão da polianilina na superfície das pérolas de alginato promove um incremento no processo de captação.

[013] Muito embora tais documentos apresentem alguma semelhança com relação à presente patente, as diferenças existentes podem ser observadas através da comparação entre eles, como mostrado na Tabela I abaixo.

[014] Tabela I - Comparação entre as características dos componentes utilizados em cada invento

	<b>Invento aqui proposto</b>	<b>EU 0 380 228</b>	<b>US 5385741(1995)</b>	<b>US 6989102 B1 (2006)</b>
Partícula metálica	Utiliza	Não Utiliza	Não Utiliza	Não Utiliza
Polímero condutor	Utiliza	Não Utiliza	Não Utiliza	Não Utiliza
Polissacarídeo	Utiliza	Utiliza	Utiliza	Utiliza

### **Problemas e Limitações do Estado da Técnica**

[015] Atualmente, existem muitas metodologias para a remoção de metais pesados, tais como precipitação química, filtração por membrana, coagulação-floculação, entre outros. No entanto, a maioria desses métodos são ineficazes para concentrações de metal pesado inferiores a 20 mg/L; além disso, a sua implementação é complexa e de custo elevado. Por essas razões, a adsorção se tornou um método alternativo, o qual é econômico, simples e eficaz.

[016] Apresentamos nesta patente a proposta de síntese e uso de um novo adsorvente para a remoção de metais pesados a partir de soluções aquosas. O material é constituído por uma matriz de alginato envolvido por uma camada de Pani, com partículas magnéticas de magnetita no seu interior. Cada componente presente

desenvolve uma função específica no processo de remoção dos íons de metais pesados: por exemplo, ambos os materiais polianilina e alginato contribuem para a remoção do metal pesado, enquanto que a incorporação de partículas magnéticas permite uma separação mais simples e posterior remoção através da utilização de um campo magnético externamente aplicado.

### **Objetivos da Invenção**

[017] O objetivo da presente invenção é apresentar compósitos híbridos de Pani/alginato/ $Fe_3O_4$  para a remoção de íons de metais presentes em meios aquosos.

[018] O processo de síntese é baseado em química molhada e associado ao uso do monômero anilina, um agente oxidante, um polissacarídeo, e partículas de óxido metálico destinados à aplicação em contaminações ambientais que façam uso destes compósitos e sua extração do meio através da aplicação de um campo magnético externo.

### **Solução**

[019] O referido ato inventivo está associado com o desenvolvimento de sistemas compósitos híbridos de Pani/alginato/ $Fe_3O_4$  sintetizados através da técnica de química molhada em menor número de etapas. Essa redução no número de etapas de síntese é uma enorme vantagem quando comparado com outros produtos similares, ao permitir uma economia de custo, tempo e facilidade para o preparo. Destaca-se que o ato inventivo solicitado na presente patente refere-se à capacidade de remoção de metais pesados que estejam dissolvidos em ambientes aquosos. Tal capacidade é devido à oclusão do metal, bem como a troca iônica e quelação entre a cadeia polimérica e o referido metal disperso em água, sendo depois o compósito removido do meio aquoso pela ação de um campo magnético.

### **Vantagens**

[020] Uma das vantagens do uso do presente material se deve ao fato de se tratar de uma metodologia simples e passível de ser rapidamente implementada. A utilização de um polissacarídeo para a formação das pérolas (alginato de sódio) e de um sal de cálcio (cloreto de cálcio) permite criar uma ligação cruzada nas cadeias do polissacarídeo, de modo a formar uma estrutura rígida que, além de ser biodegradável, não oferece toxicidade ao meio ambiente.

[021] Uma vantagem adicional de seu uso está na sua capacidade de remoção de metais pesados pela presença do polímero associado à camada externa do compósito, bem como sua extração por magnetismo, visto que as partículas de óxido metálico ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) estão envolvidas neste processo.

[022] Além disso, o fato de que o material possui cadeias de polianilina na sua superfície lhe permite ter a capacidade de reduzir o íon Cr (VI) tóxico para Cr (III), o qual é menos nocivo para o ecossistema e saúde humana.

[023] Como o compósito híbrido possui tamanho na escala macroscópica, ele pode ser facilmente visualizado e, portanto, a sua recuperação é bem mais simples, evitando que partículas do material adsorvente permaneçam no meio, gerando uma contaminação adicional.

### **A novidade e o efeito técnico alcançado**

[024] Resumindo, a novidade da presente invenção é a síntese de um compósito magnético híbrido de Pani/alginato/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  com a capacidade de remover metais pesados de soluções aquosas e efluentes sem causar danos ao ecossistema, que é ainda biodegradável, atóxico e de fácil remoção por campo magnético, e que, até o presente momento, não havia sido identificado por nenhuma outra instituição de pesquisa ou ensino, ou mesmo descrita de alguma forma na literatura.

## **Descrição Detalhada**

### Síntese e caracterização do compósito magnético híbrido de Pani/alginato/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

#### *Preparação das partículas de óxido de ferro*

[025] As partículas de óxido de ferro (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) são obtidas pelo método de oxidação-precipitação. Neste processo, inicialmente 50 mL de NaOH (0,5 M) são adicionados em frasco de fundo redondo com capacidade para 250 mL e, posteriormente, desoxigenados com N<sub>2</sub> e aquecidos a 60 °C. Subsequentemente, 30 mL de FeCl<sub>2</sub> (0,5 M) são lentamente adicionados e misturados em agitação. Após 5 minutos de agitação, foram adicionados lentamente 10 mL de NaNO<sub>3</sub> (0,5 M) à solução de FeCl<sub>2</sub>-NaOH e agitados por mais 10 minutos. Finalmente, a solução foi envelhecida a 60 °C por 10h. Os precipitados foram decantados com o auxílio de um ímã permanente e subsequentemente lavados por quatro vezes com água deionizada e etanol. Finalmente, as partículas foram secas sob vácuo em estufa (60 °C) por 24h em atmosfera de nitrogênio, após a obtenção de um pó escuro.

#### *Preparação dos compósitos*

[026] As pérolas foram preparadas pela adição de partículas magnéticas em uma quantidade entre 1-500 mg e 10-1000 mg de alginato em um frasco de vidro contendo água deionizada. O frasco foi colocado em banho ultrassônico e agitado em vórtex até a completa solubilização do alginato. Posteriormente, foi adicionado gota-a-gota uma solução aquosa CaCl<sub>2</sub> (2 % p/v) e as pérolas resultantes foram permitidas reagir por 1h. Após o período de espera, as pérolas foram lavadas várias vezes com água deionizada. Subsequentemente, as pérolas foram colocadas num frasco de 15 mL contendo 5 mL de HCl (0,1 M) e 0,15 M de anilina. Após 15 min, foi adicionado 75,4 mM de persulfato de amônio (APS) dissolvido em 5 mL de HCl (0,1 M). A reação foi realizada sob agitação constante (150 rpm utilizando um agitador orbital) à temperatura ambiente por 24 h. Depois disso as pérolas foram lavadas 3 vezes com água deionizada e armazenadas na temperatura ambiente.

### *Métodos de caracterização*

[027] As imagens ópticas do alginato puro, alginato/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e pérolas de PANI/alginato/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foram realizadas utilizando um microscópio estereoscópico Stemi 2000 (Karl Zeiss, Alemanha). As micrografias foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura JSM-5900 (JEOL, Japão). Os espectros de infravermelho das amostras foram obtidos em pastilhas de KBr prensadas utilizando um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier 400 FT-IR/FT-NIR (PerkinElmer, EUA) na faixa de 4000 cm<sup>-1</sup> a 400 cm<sup>-1</sup>. As propriedades magnéticas das partículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foram investigadas utilizando um magnetômetro de amostra vibrante EV7 (MicroSense, EUA). A quantidade de íon metálico removido foi determinada utilizando um espectrômetro ICP Optima 7000 DV (Perkin-Elmer, EUA).

### *Método de adsorção de metal pesado*

[028] O compósito híbrido foi adicionado a uma solução de Cr (VI) para avaliar a sua capacidade de remoção de íons metálicos. A solução de Cr (VI) utilizada foi obtida pela dissolução de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> em água deionizada em diferentes concentrações de 1, 5, 10, 25, 50, 75, 100 mg/L. O pH foi ajustado para um valor de 2,0 através da adição de pequenos volumes de HCl. Posteriormente, foram retirados 5 mL de cada solução de Cr e adicionados em um frasco de 10 mL, em cada um dos recipientes foi inserida uma pérola e submetidos a agitação mecânica por 12 h a 150 rpm. Finalmente, o adsorvente é separado pelo uso de um magneto e o sobrenadante coletado.

[029] O grau de adsorção do metal pesado pelo uso das pérolas é determinado por

$$\% \text{ Adsorção} = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad , \quad (1)$$

onde C<sub>0</sub> e C<sub>f</sub> são as concentrações inicial e final (mg/mL) do metal pesado presente na solução, respectivamente. A quantidade (em mg) do íon metálico adsorvido por unidade de massa (g) do compósito, denominado como q<sub>e</sub>, é calculado como

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m}, \quad (2)$$

onde V é volume da solução,  $C_0$  é a concentração inicial (mg/mL) do metal em solução,  $C_e$  é a concentração de equilíbrio da solução do metal (mg/mL), e m é a massa (g) do compósito utilizado.

### **Descrição das figuras**

[030] A **Fig. 1** apresenta as imagens óticas para as pérolas de a) alginato, b) alginato com partículas magnéticas e c) compósito Pani/alginato/ $Fe_3O_4$ .

[031] A **Fig. 2** apresenta as micrografias eletrônicas de varredura a) partículas magnéticas de óxido de ferro, b) pérola de alginato desidratada e c) pérolas do compósito Pani/alginato/ $Fe_3O_4$ .

[032] A **Fig. 3** apresenta a curva de magnetização das partículas magnéticas de óxido de ferro em condições ambientais.

[033] A **Fig. 4** apresenta os espectros FTIR do a) óxido de ferro, b) alginato, c) Pani e d) compósito Pani/alginato/ $Fe_3O_4$ .

[034] A **Fig 5** apresenta a porcentagem de remoção de Cr(VI) em função da concentração inicial.

### **Descrição detalhada da invenção**

[035] O material descrito nesta aplicação tem forma de pérola e uma consistência gelatinosa. Mediante a análise por microscopia foi possível medir os diâmetros médios das pérolas alginato puro e Pani/alginato/ $Fe_3O_4$ , tendo diâmetro médios de 2,2 mm e 3,1 mm, respectivamente (Fig. 1). Junto com o incremento no diâmetro para as pérolas de Pani/alginato/ $Fe_3O_4$ , também se identificou uma mudança na cor delas, que passaram de brancas à típica cor da polianilina no estado de sal de esmeraldina.

[036] As pérolas desenvolvidas mostraram ser estáveis em meio aquoso para todos os casos sem mudar da conformação inicial ao longo do tempo. Também as

pérolas mostraram a capacidade encapsular as partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e de imobilizar na superfície a polianilina pois em nenhum caso se mostrou seu desprendimento.

[037] Mediante o uso da microscopia eletrônica de varredura foi obtida a micrografia das partículas magnéticas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Fig. 2a); este estudo permitiu observar que as partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  apresentam uma morfologia quase esférica com diâmetros médios de  $(212 \pm 78)$  nm.

[038] Enquanto as micrografias para as pérolas desidratadas de alginato e Pani/alginato/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  são mostradas na Fig. 2 b e c, respectivamente). Os dois tipos de pérolas apresentaram uma superfície rugosa e fraturada devido ao processo de encolhimento experimentado durante a desidratação. O diâmetro das pérolas de alginato desidratado diminuiu a um valor  $\sim 1,0$  mm e, no caso das pérolas Pani/alginato/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , diminuiu para  $\sim 1,2$  mm.

[039] Também foram estudadas as propriedades magnéticas das partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  através de curvas de magnetização a temperatura ambiente (Fig. 3); a curva exibe um comportamento ferromagnético com um valor de magnetização de saturação ( $M_s$ ) de 78,5 emu/g, uma força coercitiva de 92 Oe e uma magnetização residual ( $M_r$ ) de 7,4 emu/g. Muito embora não tenha sido obtido o valor de  $M_s$  das pérolas de Pani/alginato/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , elas apresentam uma boa resposta magnética na presença de um campo magnético externo.

[040] Foram realizados estudos de espectroscopia na região infravermelho para corroborar a composição das amostras (Fig 4.). No espectro a) é possível observar um pico em  $577 \text{ cm}^{-1}$  o qual pode ser atribuído à vibração Fe-O correspondente à fase do óxido de ferro denominada magnetita.

[041] No caso do espectro do alginato puro (b), foram identificados os seguintes picos: em  $3438 \text{ cm}^{-1}$  o pico corresponde à vibração de alongamento do grupo -OH, em  $1605 \text{ cm}^{-1}$  o pico pertence à vibração do grupo C=O, o pico em  $1417 \text{ cm}^{-1}$  é devido à vibração C-OH, finalmente os picos em  $1096 \text{ cm}^{-1}$  e  $1031 \text{ cm}^{-1}$  correspondem à vibração OC-OH.

[042] O espectro da Pani pura (c) apresenta um pico em  $3458\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde à vibração de alongamento de N-H, as bandas em  $2923\text{ cm}^{-1}$  e  $2853\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídos aos alongamentos simétricos e assimétricos dos grupos  $-\text{CH}_2-$ , respectivamente. Os picos em  $1564\text{ cm}^{-1}$  e  $1476\text{ cm}^{-1}$  são devidos ao alongamento C=C dos anéis quinóide e benzenóide, respectivamente, enquanto que o pico em  $795\text{ cm}^{-1}$  é atribuído à deformação fora do plano do C-H no anel benzenóide. Os picos em  $1297\text{ cm}^{-1}$  e  $1226\text{ cm}^{-1}$  estão relacionados à vibração C-N do alongamento do anel benzenóide. Finalmente o pico em  $1108\text{ cm}^{-1}$  é devido à vibração de alongamento Q=N<sup>+</sup>H-Q.

[043] No espectro das pérolas compósitas (d) pode ser observada a presença de alguns picos característicos do óxido de ferro, alginato e Pani; esses resultados indicam que todos os componentes fazem parte da pérola compósita.

[044] O comportamento de adsorção de metais pesados das pérolas de alginato e Pani/alginato/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  foi avaliado em função da concentração inicial de Cr (VI) na solução aquosa. No caso das pérolas de alginato puro para concentrações de Cr (VI) menores de  $25\text{ mg/L}$  o percentual de remoção é insignificante. No entanto, pode ser observado que conforme a concentração aumenta para valores maiores de  $25\text{ mg/L}$ , o percentual de Cr (VI) removido é considerável. As pérolas de Pani/alginato/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  apresentaram um percentual de remoção maior para todas as concentrações quando comparado com as pérolas de alginato puro, indicando que as duas fases (Pani e alginato) contribuem para a remoção do metal pesado.

## REIVINDICAÇÕES

1. COMPÓSITO MAGNÉTICO HÍBRIDO DE POLIANILINA/ALGINATO/PARTÍCULAS DE ÓXIDO METÁLICO, caracterizado por ser obtido a partir de uma solução aquosa, contendo, pelo menos, um polissacarídeo e partículas de óxido metálico, que, após agitação de, pelo menos, 5min, foi gotejada numa solução de cloreto de cálcio para obtenção das pérolas de polissacarídeo com partículas de óxido metálico encapsuladas, e mantida sob repouso por, pelo menos, 2min, sendo, posteriormente, adicionado o monômero de anilina, que foi mantido sob agitação durante 15min, e, subseqüentemente, foi feita a adição deste conjunto num agente oxidante para obtenção da polimerização do monômero; finalmente, o conjunto foi mantido sob agitação vigorosa por, pelo menos, 24h.

2. COMPÓSITO MAGNÉTICO HÍBRIDO DE POLIANILINA/ALGINATO/PARTÍCULAS DE ÓXIDO METÁLICO, conforme reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o referido polissacarídeo trata-se de alginato, uma macromolécula aniônica com capacidade de formar ligações cruzadas com sais catiônicos para formação das pérolas.

3. COMPÓSITO MAGNÉTICO HÍBRIDO DE POLIANILINA/ALGINATO/PARTÍCULAS DE ÓXIDO METÁLICO, conforme reivindicação 1, caracterizado pelo fato do uso de  $Fe_3O_4$  (magnetita) ou qualquer partícula com propriedade magnética ou aplicável a qualquer outro composto que possua a mesma propriedade.

4. COMPÓSITO MAGNÉTICO HÍBRIDO DE POLIANILINA/ALGINATO/PARTÍCULAS DE ÓXIDO METÁLICO, conforme reivindicação 1, caracterizado pelo fato do referido monômero tratar-se da anilina e/ou qualquer composto que possa ser polimerizado pela ação de agentes oxidantes, citados conforme a reivindicação 5.

5. COMPÓSITO MAGNÉTICO HÍBRIDO DE POLIANILINA/ALGINATO/PARTÍCULAS DE ÓXIDO METÁLICO, conforme reivindicação 1, cuja síntese é caracterizada pelo fato do referido agente oxidante poder ser  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CuBr}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CuSO}_4\text{CuCl}_2$  ou  $\text{CuSO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  ou qualquer molécula com potencial de redução superior ao do monômero.

6. COMPÓSITO MAGNÉTICO HÍBRIDO DE POLIANILINA/ALGINATO/PARTÍCULAS DE ÓXIDO METÁLICO, conforme reivindicações 1-5, caracterizado pelo fato de que o compósito magnético híbrido possui diâmetros médios de aproximadamente  $5,0 \times 10^{-5}$  a  $10,0\text{mm}$ .

7. PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE PARTÍCULAS DE POLISSACARÍDEO CONTENDO PARTÍCULAS METÁLICAS ENCAPSULADAS, caracterizado pela etapa da adição de partículas magnéticas numa solução aquosa do polissacarídeo (alginato), mantida sob agitação e posteriormente gotejada numa solução de cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ), e mantida em repouso por um determinado tempo.

8. PROCESSO, conforme reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o referido compósito híbrido é formado por um polissacarídeo proveniente de caráter aniônico, catiônico ou não-iônico, que possua capacidade de formar partículas através de ligações cruzadas.

9. PROCESSO, conforme reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o referido solvente é água deionizada.

10. PROCESSO PARA POLIMERIZAÇÃO DO COMPÓSITO MAGNÉTICO HÍBRIDO DE POLIANILINA/ALGINATO/PARTÍCULAS DE ÓXIDO METÁLICO, caracterizado pelo fato das partículas serem submetidas a uma solução contendo um monômero por, no mínimo, 15min, sob agitação vigorosa, e, posteriormente, a um agente oxidante para polimerização do monômero por um período de, no mínimo, 24h.

11. PROCESSO, conforme reivindicação 10, caracterizado pelo fato do referido monômero tratar-se da anilina e/ou qualquer composto que possa ser polimerizado pela ação do agente oxidante, conforme a reivindicação 5.

12. PROCESSO, conforme reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o referido agente oxidante utilizado trata-se do  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , cujo potencial de oxirredução promove a oxidação do monômero, levando à formação do polímero.

13. PROCESSO, conforme reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que a referida agitação para obter o revestimento de anilina na superfície da pérola de alginato é de, pelo menos, 150rpm.

14. PROCESSO, conforme reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que a referida agitação para obter a polimerização da anilina na superfície da partícula de alginato é de, pelo menos, 150rpm.

15. PROCESSO, conforme reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o ajuste do estado de oxidação proporciona o controle das propriedades de remoção dos metais pesados das referidas pérolas.

16. PROCESSO, conforme reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o controle do pH da reação infere o ajuste das propriedades de remoção de metais pesados das referidas pérolas.

17. USO DO COMPÓSITO MAGNÉTICO HÍBRIDO DE POLIANILINA/ALGINATO/PARTÍCULAS DE ÓXIDO METÁLICO EM SI, caracterizado pelo fato de que o referido compreende, pelo menos, um agente oxidante, pelo menos um polissacarídeo, pelo menos um óxido metálico, e, pelo menos, um polímero, definido por ter caráter conjugado, para a remoção de metais pesados de soluções aquosas e/ou efluentes.

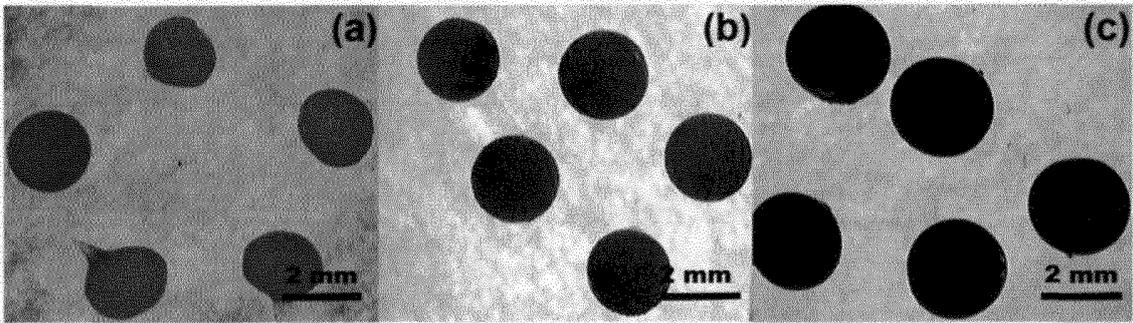
18. USO DO COMPÓSITO MAGNÉTICO HÍBRIDO DE POLIANILINA/ALGINATO/PARTÍCULAS DE ÓXIDO METÁLICO EM SI, compreendendo, pelo menos, um agente oxidante, pelo menos um polissacarídeo, pelo menos um óxido metálico, e, pelo menos, um polímero, caracterizado por ter caráter conjugado, para aplicação de precipitação química, extração líquido-líquido, troca iônica, adsorção, filtração, tratamento eletroquímico, osmose reversa e tecnologia de membranas.

19. USO DO COMPÓSITO MAGNÉTICO HÍBRIDO DE POLIANILINA/ALGINATO/PARTÍCULAS DE ÓXIDO METÁLICO EM SI, conforme reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que o referido composto é composto por óxido metálico magnético, que permite a retirada do

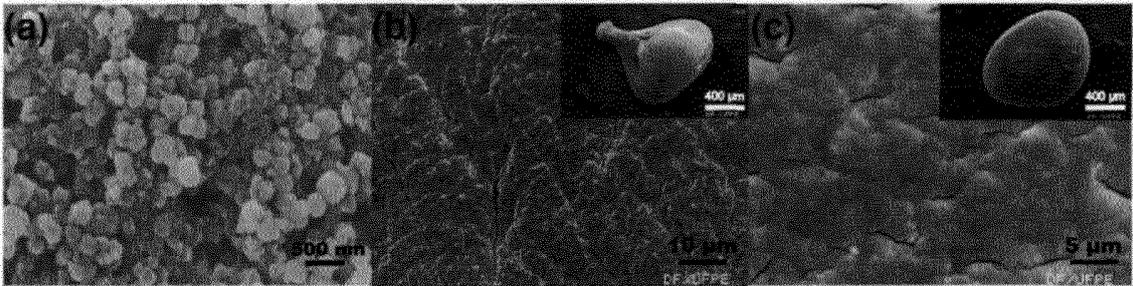
compósito híbrido utilizado na remoção de metais pesados pela ação de campo magnético.

20. USO DO COMPÓSITO MAGNÉTICO HÍBRIDO DE POLIANILINA/ALGINATO/PARTÍCULAS DE ÓXIDO METÁLICO EM SI, conforme reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que o referido compósito pode ser empregado como um agente para ser disperso em um meio aquoso ou em colunas para remoção de metais pesados.

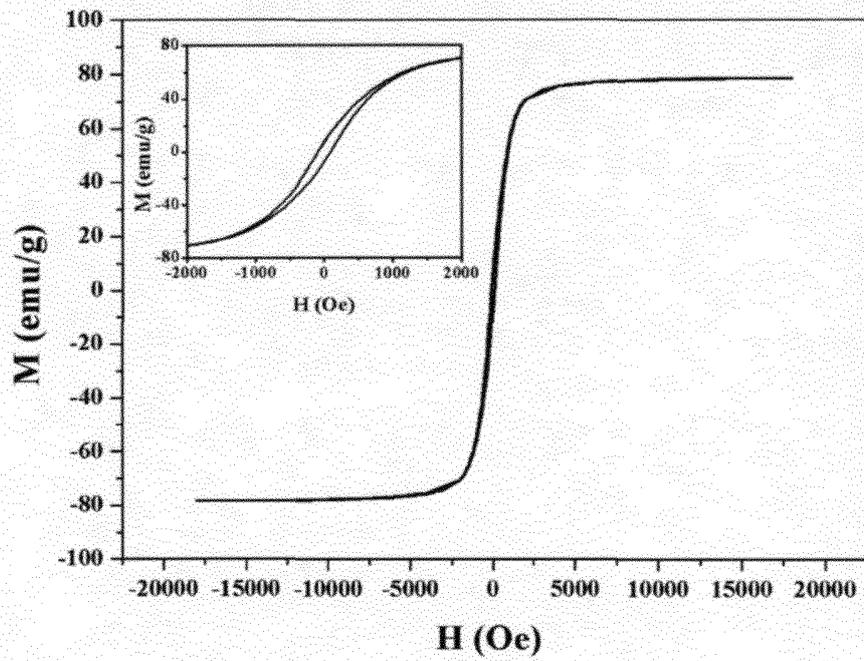
**FIGURAS**



**Fig. 1**



**Fig. 2**



**Fig. 3**

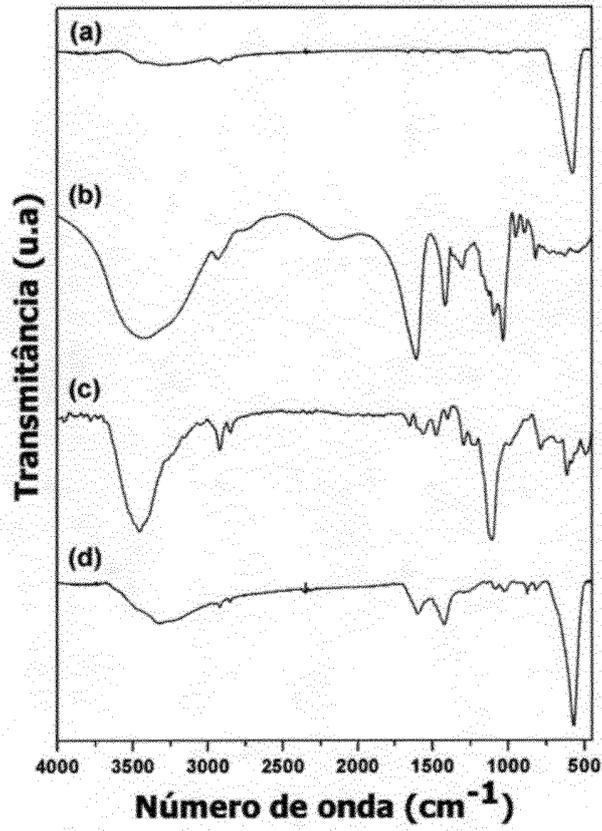


Fig. 4

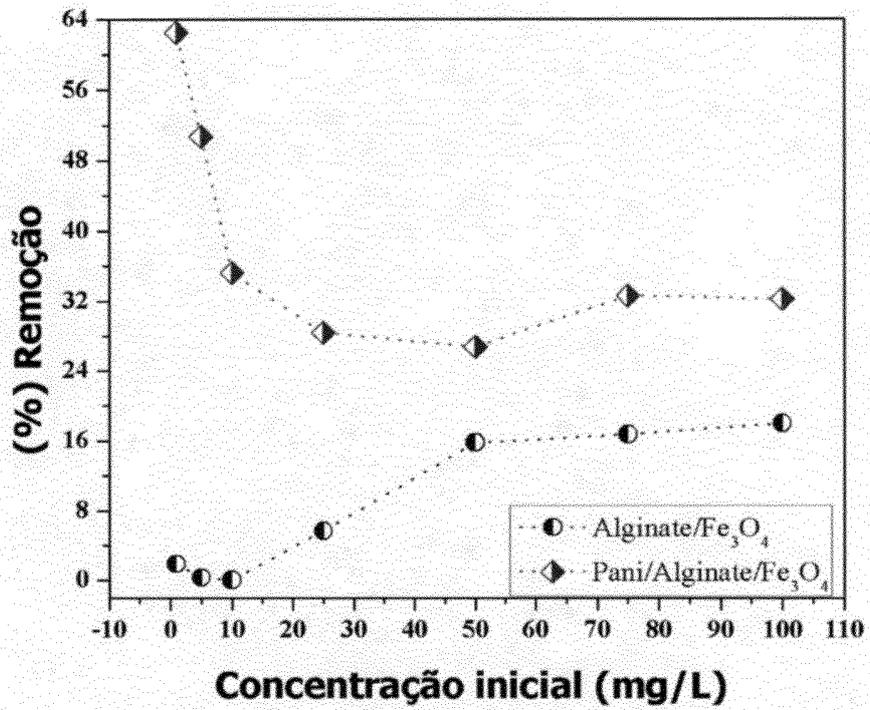


Fig. 5

**USO DO COMPÓSITO MAGNÉTICO HÍBRIDO DE  
POLIANILINA/ALGINATO/ÓXIDO METÁLICO PARA REMOÇÃO DE  
METAIS PESADOS DE MEIOS AQUOSOS**

**RESUMO**

Atualmente, existem muitas metodologias para a remoção de metais pesados presentes em solução, tais como precipitação química, filtração por membrana ou coagulação-floculação, entre outros. No entanto, a maioria desses métodos são ineficazes para lidar com baixas concentrações de metal pesado e, além disso, usualmente têm implementação complexa e de custo elevado. Por essas razões, são necessárias novas alternativas que possam ajudar a superar essas limitações. Uma possibilidade atraente é a do uso de tecnologias baseadas em adsorção, que costumam ser mais econômicas, eficazes e de mais fácil implementação.

Apresentamos nesta patente a proposta de síntese e uso de um novo adsorvente para a remoção de metais pesados a partir de soluções aquosas, com base em um material constituído por uma matriz de alginato envolvido por uma camada de polianilina, com partículas magnéticas de magnetita no seu interior. Uma vez adsorvidos os íons de interesse do meio aquoso, o complexo compósito/metal pesado recém-formado pode ser facilmente separado fisicamente através da utilização de um campo magnético externamente aplicado. Outras características do compósito são a sua biodegradabilidade, baixo nível de toxicidade, simplicidade de síntese e baixo custo. Como destaque, ressaltamos o fato de que o material possui cadeias de polianilina na sua superfície, o que lhe permite ter a capacidade de reduzir o íon Cr (VI) tóxico para Cr (III), o qual é menos nocivo para os ecossistemas naturais e a saúde humana ou animal. Este material poderia ser utilizado em aplicações da indústria química ou biotecnológica, ajudando na recuperação de íons metálicos.